

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 5 月 3 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 5 3 7 3 9
Application Number:

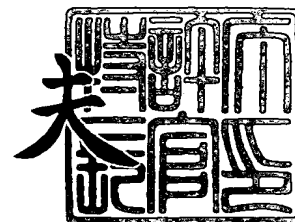
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 5 3 7 3 9]

出 願 人 株式会社リコー
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0301560

【提出日】 平成15年 5月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明の名称】 顔料分散液の製造方法及びそれを用いたインクジェット
用インク

【請求項の数】 24

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 羽切 稔

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 谷口 圭司

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 長谷川 慎

【特許出願人】

 【識別番号】 000006747

 【氏名又は名称】 株式会社リコー

 【代表者】 桜井 正光

【代理人】

 【識別番号】 100105681

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 武井 秀彦

【手数料の表示】

 【納付方法】 予納

 【予納台帳番号】 039653

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808993

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 顔料分散液の製造方法及びそれを用いたインクジェット用インク

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも顔料と分散剤、水を含む混合物を分散するインクジェット用顔料分散液の製造方法であって、少なくとも顔料と分散剤、水の他に、更にPH緩衝剤を混合した混合物を分散処理することを特徴とするインクジェット用顔料分散液の製造方法。

【請求項2】 前記顔料分散液中に前記顔料粒子を平均粒子径(D₅₀) 100nm以下になるまで分散処理することを特徴とする請求項1に記載のインクジェット用顔料分散液の製造方法。

【請求項3】 前記顔料分散液中に分散された顔料粒子の平均粒子径(D₅₀) が100nm以下で、該顔料粒子の粒度分布に於ける粒子径標準偏差が平均粒子径(D₅₀) より小さいことを特徴とする請求項1または2に記載のインクジェット用顔料分散液の製造方法。

【請求項4】 前記PH緩衝剤が、3-[(1,1ジメチル-2ヒドロキシエチル)アミノ]-2ヒドロキシプロパンスルホン酸、2-シクロヘキシルアミノエタンスルホン酸、N-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ-3-アミノプロパンスルホン酸、3-シクロヘキシルアミノプロパンスルホン酸のうち、少なくとも一種であることを特徴とする請求項1または2に記載のインクジェット用顔料分散液の製造方法。

【請求項5】 PH緩衝剤の添加量が0.001%以上10%以下であることを特徴とする請求項1乃至4の何れかに記載のインクジェット用顔料分散液の製造方法。

【請求項6】 前記顔料のうち、ブラック顔料がカーボンブラックであることを特徴とする請求項1乃至5の何れかに記載の顔料系インクジェット用顔料分散液の製造方法。

【請求項7】 前記顔料のうち、イエロー顔料がPig. Yellow 1、2、3、12、13、14、16、17、73、74、75、83、93、9

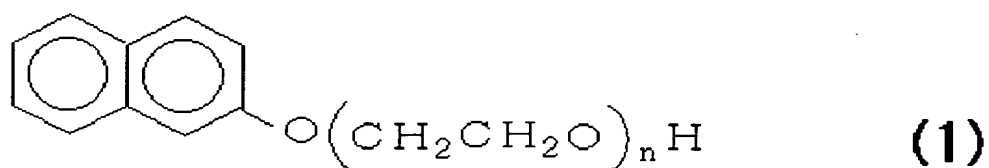
5、97、98、114、120、128、129、138、150、151、154、155、174、180のうち少なくとも一種であることを特徴とする請求項1乃至5の何れかに記載の顔料系インクジェット用顔料分散液の製造方法。

【請求項8】 前記顔料のうち、マゼンタ顔料がPig.Red 5、7、12、48 (Ca)、48 (Mn)、57 (Ca)、57:1、112、122、123、146、168、176、184、185、202、Pig.Violet 19のうち少なくとも一種であることを特徴とする請求項1乃至5の何れかに記載の顔料系インクジェット用顔料分散液の製造方法。

【請求項9】 前記顔料のうち、シアン顔料がPig.Blue 1、2、3、15、15:3、15:4、16、22、60、63、66のうち少なくとも一種であることを特徴とする請求項1乃至5の何れかに記載の顔料系インクジェット用顔料分散液の製造方法。

【請求項10】 前記分散剤として、下記一般式(1)で示される化合物の少なくとも一種を使用することを特徴とする請求項1乃至9の何れかに記載の顔料系インクジェット用顔料分散液の製造方法。

【化1】



n は20以上100以下の整数

【請求項11】 前記分散剤が、重量基準として顔料1に対し0.05以上5以下の割合で含まれることを特徴とする請求項1乃至10の何れかに記載の顔料系インクジェット用顔料分散液の製造方法。

【請求項12】 請求項1乃至11の何れかに記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とするインクジェット用顔料分散液。

【請求項 13】 前記顔料のうち、ブラック顔料がカーボンブラックであり、請求項 1 乃至 5 の何れかに記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする顔料系インクジェット用顔料分散液。

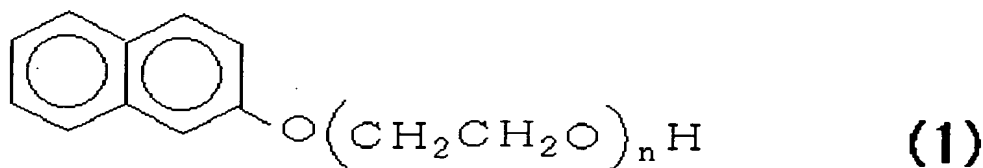
【請求項 14】 前記顔料のうち、イエロー顔料が Pig. Yellow 1、2、3、12、13、14、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、114、120、128、129、138、150、151、154、155、174、180 のうち少なくとも一種であり、請求項 1 乃至 5 の何れかに記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする顔料系インクジェット用顔料分散液。

【請求項 15】 前記顔料のうち、マゼンタ顔料が Pig. Red 5、7、12、48 (Ca)、48 (Mn)、57 (Ca)、57:1、112、122、123、146、168、176、184、185、202、Pig. Violet 19 のうち少なくとも一種であり、請求項 1 乃至 5 の何れかに記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする顔料系インクジェット用顔料分散液。

【請求項 16】 前記顔料のうち、シアン顔料が Pig. Blue 1、2、3、15、15:3、15:4、16、22、60、63、66 のうち少なくとも一種であり、請求項 1 乃至 5 の何れかに記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする顔料系インクジェット用顔料分散液。

【請求項 17】 前記分散剤が下記一般式 (1) で示される化合物の少なくとも一種が使用されたことを特徴とする請求項 1 2 乃至 16 の何れかに記載の顔料系インクジェット用顔料分散液。

【化 2】



n は 20 以上 100 以下の整数

【請求項 18】 前記分散剤が重量基準として顔料 1 に対し 0.3 以上 5 以下の割合で含まれることを特徴とする請求項 12 乃至 17 の何れかに記載の顔料系インクジェット用顔料分散液。

【請求項 19】 請求項 12 乃至 18 の何れか 1 に記載の顔料分散液を含有してなる顔料系インクジェット用インク。

【請求項 20】 請求項 19 に記載の顔料系インクジェット用インクを収容したことを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項 21】 請求項 19 に記載の顔料系インクジェット用インクを画像支持体上に吐出させ記録を行なうことを特徴とするインクジェットプリント装置。

【請求項 22】 請求項 19 に記載の顔料系インクジェット用インクを用いてインクジェット方式プリント装置で印字することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 23】 請求項 19 に記載の顔料系インクジェット用インクを用いてインクジェットプリント装置で印字された画像形成物。

【請求項 24】 請求項 23 に記載の画像形成物の画像支持体が紙であることを特徴とする画像形成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、顔料分散液及びインクジェット用インク液の製造方法に関するものであり、更に詳しくは顔料分散液をメディアミルを用いて分散しインクジェット用記録用インクの製造に際し、PHの変動が小さく、吐出安定性に優れた顔料系インクジェット用インクとその製造方法、及びこのインクを用いた画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録方式は他の記録方式に比べてプロセスが簡単であるためフルカラー化が容易であり、簡略な構成の装置であっても高解像度の画像が得られる利点がある。インクジェット用インクとしては各種の水溶性染料を水、または

水と有機溶剤との混合液に溶解させた染料系インクが使用されているが、染料系インクは色調の鮮明性は優れているものの耐光性に劣る欠点があった。一方、カーボンブラックや各種の有機顔料を分散させた顔料系インクは染料系インクと比較して耐光性に優れるため盛んに研究されている。しかし、顔料系インクは経時によるPHの変動傾向が大きく、特にPHが低下すると顔料が凝集しやすくなり吐出安定性が悪くなるばかりでなく、ヘッド等のインクと接触する部材が侵され、ダメージを与える危険性がある。

【0003】

PHの低下を抑制する方法としては特許文献1, 2等に掲載されているホウ酸一塩化カリウム－水素化ナトリウム系、グリシン－塩化ナトリウム－水酸化ナトリウム系、リン酸二水素化カリウム－リン酸水素二ナトリウム系、炭酸ナトリウム－水素化ナトリウム、クエン酸二水素化カリウム－四ホウ酸ナトリウム、酢酸－酢酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム－クエン酸等の緩衝剤を添加する方法、あるいは特許文献3等に記載されている2－アミノエタンスルホン酸等の緩衝剤を添加する方法、あるいは特許文献4等に記載されている尿素、タウリン等の緩衝剤をインク調合時に添加する方法があるが、何れもインク液調整時に添加するもので分散液の製造過程での実績はなく、PH変動抑制効果あるいは吐出安定性はいまだ充分とはいえない。

【0004】

顔料インクは、一般に水やアルコール類等の水性溶媒体中に色材及び分散剤を予備分散させた分散物を調整したのち、該分散物をサンドミル等のメディア型分散機を用いて所定の程度まで分散させる分散工程を行ない、次いで所定の濃度に希釈することにより調整されている。

一方、近年においては画像の精細性向上のためにインクの粒子径を小さくすることが望まれているが、顔料インクの分散においては分散機の方式、分散プロセス条件等の選択次第で小粒径化は可能であるが、小粒径となると液の凝集がしやすく、吐出安定性が保証できなくなり、未だこの課題を充分解決したものはない。

【0005】

ノズルの目詰まりや色域を改善するには顔料の平均粒径を小さくする必要があるが、現在多く用いられているスチレン-アクリル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体（特許文献5参照。）、ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物（特許文献6参照。）等の高分子分散剤を用いたインク、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル（特許文献7参照。）、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル硫酸塩（特許文献8参照。）、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテルリン酸塩（特許文献9参照。）等の界面活性剤を用いたインクの何れにおいても顔料の平均粒径が大きく、色調の鮮明性、吐出安定性や液安定性に劣るものであった。

【0006】**【特許文献1】**

特開昭64-6067号公報

【特許文献2】

特開平4-189876号公報

【特許文献3】

特開平11-189736号公報

【特許文献4】

特開平03-033366号公報

【特許文献5】

特開昭56-147863号公報

【特許文献6】

特開昭61-083267号公報

【特許文献7】

特開平5-105837号公報

【特許文献8】

特開平10-168367号公報

【特許文献9】

特開平10-88050号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記のような事情に鑑みなされたもので、PH変動が小さく、吐出安定性や液安定性も優れ、更に色調の鮮明性にも優れた顔料分散液及びそれを用いた顔料系インクジェット用インクの製造方法に関連した技術を提供することを目的としている。

また、PH変動が小さく、吐出安定性に優れた顔料分散液、顔料系インクジェット用インク、インクジェット記録用インクセット、インクカートリッジ、インクジェットプリント装置、画像形成方法、画像形成物を提供することができる。

【0008】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは鋭意検討した結果、顔料の分散時に緩衝剤を添加し分散すること及び顔料の分散状態を特定することにより、上記課題が解決されることを見出し本発明に至った。

即ち、上記課題は、本発明の（１）「少なくとも顔料と分散剤、水を含む混合物を分散するインクジェット用顔料分散液の製造方法であって、少なくとも顔料と分散剤、水の他に、更にPH緩衝剤を混合した混合物を分散処理すること」を特徴とするインクジェット用顔料分散液の製造方法」、

（２）「前記顔料分散液中に前記顔料粒子を平均粒子径（ D_{50} ）100nm以下になるまで分散処理すること」を特徴とする前記第（１）項に記載のインクジェット用顔料分散液の製造方法」、

（３）「前記顔料分散液中に分散された顔料粒子の平均粒子径（ D_{50} ）が100nm以下で、該顔料粒子の粒度分布に於ける粒子径標準偏差が平均粒子径（ D_{50} ）より小さいこと」を特徴とする前記第（１）項または第（２）項に記載のインクジェット用顔料分散液の製造方法」、

（４）「前記PH緩衝剤が、3-[(1,1ジメチル-2ヒドロキシエチル)アミノ]-2ヒドロキシプロパンスルホン酸、2-シクロヘキシルアミノエタンスルホン酸、N-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ-3-アミノプロパンスルホン酸、3-シクロヘキシルアミノプロパンスルホン酸のうち、少なくとも一種であることを特徴とする前記第（１）項または第（２）項に記載のインクジェット用

顔料分散液の製造方法」、

(5) 「PH緩衝剤の添加量が0.001%以上10%以下であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(4)項の何れかに記載のインクジェット用顔料分散液の製造方法」、

(6) 「前記顔料のうち、ブラック顔料がカーボンブラックであることを特徴とする前記第(1)項乃至第(5)項の何れかに記載の顔料系インクジェット用顔料分散液の製造方法」、

(7) 「前記顔料のうち、イエロー顔料がPig.Yellow 1、2、3、12、13、14、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、114、120、128、129、138、150、151、154、155、174、180のうち少なくとも一種であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(5)項の何れかに記載の顔料系インクジェット用顔料分散液の製造方法」、

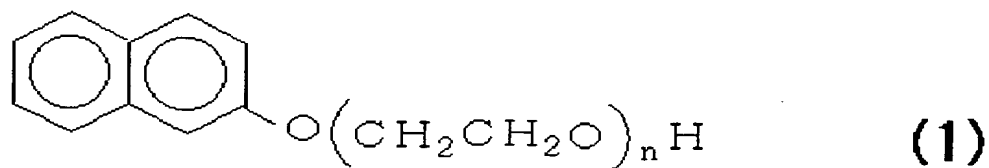
(8) 「前記顔料のうち、マゼンタ顔料がPig.Red 5、7、12、48 (Ca)、48 (Mn)、57 (Ca)、57:1、112、122、123、146、168、176、184、185、202、Pig.Violet 19のうち少なくとも一種であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(5)項の何れかに記載の顔料系インクジェット用顔料分散液の製造方法」、

(9) 「前記顔料のうち、シアン顔料がPig.Blue 1、2、3、15、15:3、15:4、16、22、60、63、66のうち少なくとも一種であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(5)項の何れかに記載の顔料系インクジェット用顔料分散液の製造方法」、

(10) 「前記分散剤として、下記一般式(1)で示される化合物の少なくとも一種を使用することを特徴とする前記第(1)項乃至第(9)項の何れかに記載の顔料系インクジェット用顔料分散液の製造方法；

【0009】

【化3】



nは20以上100以下の整数

」、

(11) 「前記分散剤が、重量基準として顔料1に対し0.05以上5以下の割合で含まれることを特徴とする前記第(1)項乃至第(10)項の何れかに記載の顔料系インクジェット用顔料分散液の製造方法」により達成される。

【0010】

また、上記課題は、本発明の(12)「前記第(1)項乃至第(11)項の何れかに記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とするインクジェット用顔料分散液」、

(13) 「前記顔料のうち、ブラック顔料がカーボンブラックであり、前記第(1)項乃至第(5)項の何れかに記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする顔料系インクジェット用顔料分散液」、

(14) 「前記顔料のうち、イエロー顔料がPig. Yellow 1、2、3、12、13、14、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、114、120、128、129、138、150、151、154、155、174、180のうち少なくとも一種であり、前記第(1)項乃至第(5)項の何れかに記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする顔料系インクジェット用顔料分散液」、

(15) 「前記顔料のうち、マゼンタ顔料がPig. Red 5、7、12、48(Ca)、48(Mn)、57(Ca)、57:1、112、122、123、146、168、176、184、185、202、Pig. Violet 19のうち少なくとも一種であり、前記第(1)項乃至第(5)項の何れかに記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする顔料系インクジェット用顔料

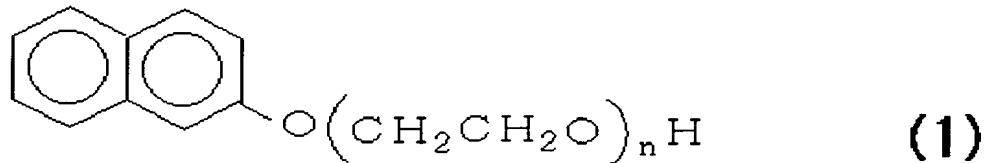
分散液」、

(16) 「前記顔料のうち、シアン顔料が Pig. Blue 1、2、3、15、15:3、15:4、16、22、60、63、66のうち少なくとも一種であり、前記第(1)項乃至第(5)項の何れかに記載の製造方法を用いて製造されたことを特徴とする顔料系インクジェット用顔料分散液」、

(17) 「前記分散剤が下記一般式(1)で示される化合物の少なくとも一種が使用されたことを特徴とする前記第(12)項乃至第(16)項の何れかに記載の顔料系インクジェット用顔料分散液；

【0011】

【化4】



nは20以上100以下の整数

」、

(18) 「前記分散剤が重量基準として顔料1に対し0.3以上5以下の割合で含まれることを特徴とする前記第(12)項乃至第(17)項の何れかに記載の顔料系インクジェット用顔料分散液」により達成される。

【0012】

また、上記課題は、本発明の(19)「前記第(12)項乃至第(18)項の何れか1に記載の顔料分散液を含有してなる顔料系インクジェット用インク」により達成される。

【0013】

また、上記課題は、本発明の(20)「前記第(19)項に記載の顔料系インクジェット用インクを収容したことを特徴とするインクカートリッジ」により達成される。

【0014】

また、上記課題は、本発明の（２１）「前記第（１９）項に記載の顔料系インクジェット用インクを画像支持体上に吐出させ記録を行なうことを特徴とするインクジェットプリント装置」により達成される。

【００１５】

また、上記課題は、本発明の（２２）「前記第（１９）項に記載の顔料系インクジェット用インクを用いてインクジェット方式プリント装置で印字することを特徴とする画像形成方法」により達成される。

【００１６】

また、上記課題は、本発明の（２３）「前記第（１９）項に記載の顔料系インクジェット用インクを用いてインクジェットプリント装置で印字された画像形成物」により達成される。

【００１７】

また、上記課題は、本発明の（２４）「前記第（２３）項に記載の画像形成物の画像支持体が紙であることを特徴とする画像形成物」により達成される。

【００１８】

以下、本発明を更に詳しく説明する。

前記のように本発明の特徴は、少なくとも顔料と分散剤、水を含む混合物を分散するインクジェット用顔料分散液の製造方法であって、該混合物に少なくとも顔料と分散剤、水の他に、更にＰＨ緩衝剤を混合した混合物を分散処理することを特徴とするインクジェット用顔料分散液の製造方法である。

本発明の顔料分散液に含まれているＰＨ緩衝剤は保存でのＰＨ変動を抑制するものであり、ＰＨ緩衝剤の添加時期は混合物作成時期あるいは混合物を分散する過程の何れかでもよいが、分散が終了するまでに入れることが好ましく、分散処理過程で入れる際には初期に入れることが好ましい。また、分散が終了するというのは分散機による分散が終了するという意味であり、その後攪拌機等による攪拌混合時期ではない。また、更に好ましくは混合物作成時期が良い。添加量は混合物作成時あるいは分散機等による粉碎処理・分散処理時に分けて入れてもよく、この比率は特に限定するものではない。好ましくは混合物作成時期のプレミックス等で添加することが良い。

【0019】

顔料を分散する際に、顔料粗粒子にずり応力、剪断力を有効に作用させて微砕効果を上げるため、また顔料粒子の沈殿・凝集を防止するため、分散剤例えば高分子分散剤の存在下に分散処理を行うことは知られているが、このような場合にはその後のPH変化が著しい。これに対して本発明においては、顔料を分散する際に高分子分散剤ではなくPH緩衝剤の存在下に分散処理することにより、その後の著しいpHが回避されることが見い出された。何故、著しいpHが回避されるのかの理由は未だ確かではないが、少なくとも、顔料粗粒子から分散された微細粒子に新たに生成した活性な破碎面は、高分子分散剤や界面活性剤によっては必ずしも直ちに不活化されないがPH緩衝剤の存在により比較的速やかに不活化され得ること、及び/又は生成した活性な破碎面の近傍に到達する速度・近傍での存在確率に差異があること等によるものと思われる。

【0020】

本発明に用いるPH緩衝剤としては、アミノエタンスルホン酸、2-アミノエタンスルホン酸、2-アミノエチル硫酸エステル、N-アセチル-L-システイン、カテコール、ピロガロール、o-フェノールスルホン酸、p-フェノールスルホン酸、フロログルシノール、レスルシノール、アスパラギン、アルギニン、L-アロトレオニン、オルニチン、オルニチン塩酸塩、グルタチオン（還元型）、グルタチオン（酸化型）、グルタミン、シスチン、システイン、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン、シトルニン、L-セリン、DL-セリン、チロシン、トリプトファン、L-トレオニン、DL-トレオニン、ヒスチジン、フェニルアラニン、ホモシステイン、DL-メチオニン、L-メチオニン、リシン、リシン塩酸塩、4-アミノピリジン、ピリドキサール、ピリドキシン塩酸塩、モルホリン、イノシン、ウラシル、グアニン、グアノシン、ヒポキサンチン、プリン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-2-アミノエタンスルホン酸、3-モルホリノプロパンスルホン酸、[N-トリス(ヒドロキシメチル)メチル-2-アミノ]エタンスルホン酸、N-2-ヒドロキシエチルピペラジン-N'-2-エタンスルホン酸、ピペラジン-N-N'-ビス(2-ヒドロキシプロパン)-3-スルホン酸、3-[N-(トリスヒドロキシメチル)メチルアミノ]-2-ヒドロ

キシプロパンスルホン酸、3-[N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、N-2'-ヒドロキシエチルピペラジン-N-2-ヒドロキシプロパン-3-スルホン酸、N-2-ヒドロキシエチルピペラジン-N'-2-エタンスルホン酸、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、N-[トリス(ヒドロキシメチル)メチル]グリシン、グリシルグルシン、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)グリシン、N-[トリス(ヒドロキシメチル)メチル]-3-アミノプロパンスルホン酸、ジエタノールアミン、エタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール3-[(1,1ジメチル-2ヒドロキシエチル)アミノ]-2ヒドロキシプロパンスルホン酸、2-シクロヘキシルアミノエタンスルホン酸、N-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ-3-アミノプロパンスルホン酸、3-シクロヘキシルアミノプロパンスルホン酸等が挙げられるが、特に、3-[(1,1ジメチル-2ヒドロキシエチル)アミノ]-2ヒドロキシプロパンスルホン酸、2-シクロヘキシルアミノエタンスルホン酸、N-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ-3-アミノプロパンスルホン酸、3-シクロヘキシルアミノプロパンスルホン酸が特に好ましい。

【0021】

PH緩衝剤の添加量としては0.001%以上10%以下、好ましくは0.005%以上5%以下、より好ましくは0.05%以上2%以下である。PH緩衝剤の量が0.001%未満だとPHの変化を抑制する効果が小さく、10%より多いとインクの粘度が大きくなる傾向にある。また、PH緩衝剤はインク調整時に添加するものより分散液製造過程で入れることでPH変動が小さく、PH緩衝剤の量も減らすことができる。

【0022】

本発明の顔料粒子の平均粒径(D₅₀)は100nm以下であり、且つ顔料粒子の粒度分布に於ける粒子径標準偏差が平均粒子径(D₅₀)より小さいことにある。

顔料粒子の平均粒子径(D₅₀)は好ましくは70nm以下であり、更に好ましくは50nm以下である。平均粒子径(D₅₀)が100nmを超えると彩度

が劣る。

なお、本発明に於ける平均粒径 (D_{50}) は常法により測定することは可能であるが、たとえば日機装 (株) 製の粒度分析計 UPA150 を使用して測定することができる。また本発明でいう粒子径標準偏差も常法により測定することは可能であるが、これも例えば日機装 (株) 製の粒度分析計 UPA150 を使用して測定して得た測定値 s_d であることができる。

平均粒子径 (D_{50}) 及び粒子径標準偏差は、分散機を用いて顔料を分散する際、分散機回転部周速、分散時間、分散液流量、分散液温度によって制御することが可能である。

この場合、顔料粒子の平均粒径 (D_{50}) が 100 nm 以下であり、且つ顔料粒子の粒度分布に於ける粒子径標準偏差が平均粒子径 (D_{50}) より小さするには分散機回転部周速はあまり高過ぎると顔料分散液が凝集しやすく、低すぎると分散効率が悪く生産性が落ちるため、好ましくは $6\text{ m/s} \sim 13\text{ m/s}$ である。

【0023】

更に、分散時間は上記メディアミル内の分散液滞留時間 5 分の平均粒径の変化が 2 % 未満で分散を終了することが望ましい。

更に、分散液流量は 300 ml/分 以上が好ましく、 300 ml/分 以下では分散液温度が上昇し分散安定性に好ましくない。また、循環方式の分散は短時間分散に於いては粒子径標準偏差が大きくなる傾向にあり好ましくない。更に、分散液温度は分散時 10°C 未満が好ましく、更に好ましくは $4^\circ\text{C} \sim 8^\circ\text{C}$ が分散安定性が良い。

【0024】

また、下記で説明する分散機としてビーズミルを用いる場合は、分散媒体 (ビーズ) の大きさを調節することによって制御可能である。この場合、平均粒子径 (D_{50}) を 50 nm 以下にするにはビーズを $0.1\text{ mm} \sim 1.0\text{ mm}$ 程度にすることが好ましく、更に好ましくは $0.1\text{ mm} \sim 0.5\text{ mm}$ にすれば良い。またこの手法によって本発明における粒子径標準偏差を平均粒子径 (D_{50}) より小さくすることができる。

【0025】

また、本発明の顔料分散液は、分散剤が重量基準として顔料 1 に対し 0.1 以上 5 以下の割合で含まれるのが好ましい。前記割合は顔料 1 に対し、より好ましくは 0.1 ~ 3 であり、更に好ましくは 0.3 ~ 2 である。このような分散剤の使用量を採用することにより、平均粒径 (D_{50}) が小さく、かつ粒子径標準偏差も小さくすることができ、これにより彩度、吐出安定性、液安定性に一層優れた顔料分散液を提供することができる。

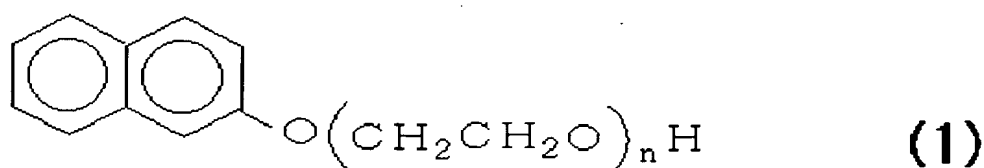
なお、前記分散剤の使用量が 0.05 未満では前記効果が達成されにくいことのほか、顔料分散液及びインクの保存安定性が劣り、その結果、ノズルの目詰まりが発生しやすい傾向があり、5 より大きいと顔料分散液およびインクの粘度が高すぎてインクジェット方式での印字が困難になる傾向がある。

【0026】

本発明の顔料分散液に使用される分散剤は、特に制限されないが、下記一般式 (1) で示される化合物の少なくとも一種を使用することにより平均粒径 (D_{50}) 及び粒子径標準偏差もいずれも小さい顔料分散液を得ることができ好ましい。

【0027】

【化 5】



n は 20 以上 100 以下の整数

一般式 (1) において、n は好ましくは 20 以上 100 以下、更に好ましくは 30 以上 50 以下である。n が 20 未満では分散安定性が低下する傾向があり、n が 100 より大きいと分散液及びインクの粘度が高くなる傾向がある。

中でも n が 40 である、POE (n = 40) β ナフチルエーテルが更に好ましい。

【0028】

本発明の顔料分散液に使用されている顔料としては、例えばブラック顔料としてはファーネス法あるいはチャンネル法で製造されたカーボンブラック等が挙げられる。

【0029】

またイエロー顔料としては、ピグメントイエロー1、ピグメントイエロー2、ピグメントイエロー3、ピグメントイエロー12、ピグメントイエロー13、ピグメントイエロー14、ピグメントイエロー16、ピグメントイエロー17、ピグメントイエロー73、ピグメントイエロー74、ピグメントイエロー75、ピグメントイエロー83、ピグメントイエロー93、ピグメントイエロー95、ピグメントイエロー97、ピグメントイエロー98、ピグメントイエロー114、ピグメントイエロー120、ピグメントイエロー128、ピグメントイエロー129、ピグメントイエロー138、ピグメントイエロー150、ピグメントイエロー151、ピグメントイエロー154、ピグメントイエロー155、ピグメントイエロー180等が挙げられる。

【0030】

またマゼンタ顔料としては、ピグメントレッド5、ピグメントレッド7、ピグメントレッド12、ピグメントレッド48 (Ca)、ピグメントレッド48 (Mn)、ピグメントレッド57 (Ca)、ピグメントレッド57:1、ピグメントレッド112、ピグメントレッド122、ピグメントレッド123、ピグメントレッド168、ピグメントレッド184、ピグメントレッド202、ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

【0031】

またシアン顔料としては、ピグメントブルー1、ピグメントブルー2、ピグメントブルー3、ピグメントブルー15、ピグメントブルー15:3、ピグメントブルー15:4、ピグメントブルー16、ピグメントブルー22、ピグメントブルー60、バットブルー4、バットブルー60等が挙げられる。

【0032】

中でも、イエロー顔料としてピグメントイエロー138、マゼンタ顔料としてピグメントレッド122、シアン顔料としてピグメントブルー15:3を用いる

ことにより、色調、耐光性が優れ、バランスの取れたインクジェットインク用インクを得ることができる。

【0033】

本発明の顔料分散において顔料濃度は5重量%以上30重量%以下が好ましい。2重量%未満では生産性が劣り、30重量%より多いと顔料分散液の粘度が高すぎて分散が困難になる傾向がある。

【0034】

また、本発明の顔料分散液には、水の他に各種添加剤を配合することができる。例えば、水溶性有機媒体としてメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等のアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール、N-メチルピロリドン、2-ピロリドン等のピロリドン誘導体、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン等、またノニオン、アニオン、カチオン、両性の各種の界面活性剤、防腐剤等が挙げられる。

【0035】

本発明の顔料分散液は、前記顔料、分散剤、水、必要に応じて各種添加剤をサンドミル、ボールミル、ローミル、ビーズミル、ナノマイザー、ホモジナイザー等の公知の分散機で分散することによって得られる。

このとき、分散剤の使用量を前記のように重量基準として顔料1に対し0.05以上5以下の割合にすると共に、湿式分散処理を採用するのが好適である。なお、本発明でいう湿式分散処理とは顔料、分散剤、水、必要に応じて水溶性有機溶剤の混合物を前記サンドミル、ボールミル、ローミル、ビーズミル、ナノマイザー、ホモジナイザー等により、いわゆる湿式分散方式で微粉碎・分散する処理のことである。

【0036】

このようにして得られた本発明の顔料分散液は、特に顔料系インクジェット用インクとして好適に使用することができる。

顔料系インクジェット用インクは公知の方法、例えば本発明の顔料分散液、水

、水溶性有機溶剤、界面活性剤等を攪拌混合し、フィルター、遠心分離装置等で粗大粒子をろ過し、脱気することによって得られる。なお、インクの顔料濃度は 1 重量%以上 7 重量%以下が好ましい。1 重量%未満では画像濃度が低いため印字の鮮明さに欠け、7 重量%より多いとインクの粘度が高くなる傾向があるばかりでなくノズルの目詰まりが発生しやすくなる。また、インクには前記顔料分散液への添加剤で記した材料と同等の材料を必要に応じて配合することができる。たとえば水溶性有機溶剤の含有量としては、インク全量に対して 0 重量%以上 50 重量%以下、好ましくは 5 重量%～40 重量%、更に好ましくは 10 重量%～35 重量%である。

【0037】

このようにして得られた本発明の顔料系インクジェット用インクは、例えばカラー画像を形成するために複数の異なる色相のインクを重ねて画像支持体に画像形成するインクジェット記録用インクセット、これを収容するインクカートリッジに好適に用いることができる。

また、本発明の顔料系インクジェットインクは、これを例えば紙のような画像支持体に吐出させ記録（印字）を行なって画像形成するインクジェットプリント装置により、画像形成することができる印字する方法としては連続噴射型あるいはオンデマンド型が挙げられる。オンデマンド型としてはピエゾ方式、サーマルインクジェット方式、静電方式等が挙げられる。

【0038】

【実施例】

以下、本発明を実施例および比較例により更に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、例中の部は重量基準である。

（実施例 1）

〔処方 1〕

ピグメントレッド 122

（大日本インキ社製、FASTOGEN SUPER MAGENTA RG）

150 部

一般式（1）の化合物（ $n = 40$ ）

10 部

パイオニン A-51-B（竹本油脂社製）

2 部

PH緩衝剤: 3- [(1, 1ジメチル-2ヒドロキシエチル)

アミノ] -2ヒドロキシプロパンスルホン酸

5部

蒸留水

733部

上記の混合物をプレミックス後ディスクタイプのビーズミル (シンマルエンタープライゼス社KDL型) で0.3mmジルコニアビーズを用いて周速10m/s、液温10℃で180分散し、顔料分散液 (A) を得た。

【0039】

(実施例2、3、4)

実施例1のPH調整剤を下記のものにする以外は同様にして実施例2～4の顔料分散液 (B)、(C)、(D) を得た。

実施例2のPH調整剤: 2-シクロヘキシルアミノエタンスルホン酸

実施例3のPH調整剤: N-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ-3-アミノプロパンスルホン酸

実施例4のPH調整剤: 3-シクロヘキシルアミノプロパンスルホン酸

【0040】

(実施例5)

実施例1の3- [(1, 1ジメチル-2ヒドロキシエチル) アミノ] -2ヒドロキシプロパンスルホン酸の添加量5部を10部にするのと、ピグメントレッド122をピグメントブルー15:3 (東洋インキ製造社製、LIONOL BLUE FG-7351) にする以外は同様にして実施例5の顔料分散液 (E) を得た。

【0041】

(実施例6、7、8)

実施例2、3、4のピグメントレッド122をピグメントブルー15:3 (東洋インキ製造社製、LIONOL BLUE FG-7351) にするのとPH緩衝剤の添加量を10部にする以外は同様にして実施例6、7、8の顔料分散液 (F)、(G)、(H) を得た。

【0042】

(実施例9)

実施例 1 の 3 - [(1 . 1 ジメチル - 2 ヒドロキシエチル) アミノ] - 2 ヒドロキシプロパンスルホン酸の添加量 5 部を 25 部にするのと、ピグメントレッド 122 をピグメントイエロー 138 (東洋インキ製造社製、L I O N O G E N Y E L L O W 1010) にする以外は同様にして実施例 9 の顔料分散液 (I) を得た。

【0043】

(実施例 10、11、12)

実施例 2、3、4 のピグメントレッド 122 をピグメントイエロー 138 (東洋インキ製造社製、L I O N O G E N Y E L L O W 1010) にするのと P H 緩衝剤の添加量を 25 部にする以外は同様にして実施例 10、11、12 の顔料分散液 (J)、(K)、(L) を得た。

【0044】

(比較例 1、2、3)

実施例 1、5、9 において分散時間を 60 分にするのと P H 緩衝剤を添加しない以外は同様にして比較例 1、2、3 の顔料分散 (M)、(N)、(O) を得た。

【0045】

(比較例 4、5、6)

実施例 2、6、10 に於いて分散時間を 60 分にするのと P H 緩衝剤を分散終了後に添加する以外は同様にして比較例 4、5、6 の顔料分散液 (P)、(Q)、(R) を得た。

【0046】

上記の方法で得られた顔料分散液 (A) ~ (R) を用いて下記インク処方 1 によりインク液を調整し、30 分攪拌後孔径 0.8 μ m のメンブランフィルターでろ過、真空脱気して (a) ~ (l) の実施例のインク液を得た。同様に顔料分散液 (M) ~ (R) にインク処方 1 によりインクを調製し、30 分攪拌後孔径 0.8 μ m のメンブランフィルターでろ過、真空脱気して (m) ~ (r) の比較例のインク液を得た。

【0047】

(比較例 7、8、9)

実施例 1、5、9 において PH 緩衝剤を分散終了後に添加する以外は同様に
して比較例 7、8、9 の顔料分散液 (S)、(T)、(U) を得た。

インク処方 1

顔料分散液 (顔料濃度 15%)	40.0 部
グリセリン	7.5 部
ジエチレングリコール	22.5 部
2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	3.0 部
2-ピロリドン	3.0 部
ポリオキシエチレン (3) アルキル (C13)	
エーテル酢酸ナトリウム	0.45 部
蒸留水	73.55 部

【0048】

上記のインク液 (a) ~ (u) に含まれる顔料の平均粒径を測定した。

また、メトラ・トレド (株) 製 PH メータ MP220 にて初期 PH と 70℃
3 週間保存後の PH を測定した。また EPSON 社製インクジェットプリンタ M
J-930C で印字し、吐出安定性及び印字画像を Xrite 濃度計にて測定し
た。その他インク保存性を下記評価法により評価した。その結果を表 1 に示す。

【0049】

【表1】

分散液／インク	分散液の 平均粒径 D50(nm)	分散液の 標準偏差 sd(nm)	インク液の 平均粒径 D50(nm)	PH保存性		画像の 鮮明性 (彩度)	吐出 安定性
				初期	保存後		
実施例1(A)/(a)	18.3	5.2	18.0	8.5	8.3	57	○
実施例2(B)/(b)	20.0	6.2	22.0	8.1	8.0	56	○
実施例3(C)/(c)	19.2	5.5	20.0	8.4	8.3	57	○
実施例4(D)/(d)	20.6	6.1	20.9	8.5	8.4	56	○
実施例5(E)/(e)	28.0	25.3	30.2	7.0	6.9	48	○
実施例6(F)/(f)	30.4	28.3	29.5	7.6	7.4	49	○
実施例7(G)/(g)	26.2	24.6	28.3	8.0	7.8	48	○
実施例8(H)/(h)	24.3	20.6	26.2	8.2	8.0	47	○
実施例9(I)/(i)	16.2	8.3	18.2	7.0	6.8	78	○
実施例10(J)/(j)	18.6	10.6	22.5	7.1	7.9	77	○
実施例11(K)/(k)	21.2	9.8	26.2	7.9	7.8	76	○
実施例12(L)/(l)	19.2	10.5	19.8	7.6	7.6	77	○
比較例1(M)/(m)	106.2	128.6	110.6	8.5	7.5	46	×
比較例2(N)/(n)	112.3	139.2	120.6	7.1	6.1	41	×
比較例3(O)/(o)	105.3	137.5	110.9	7.0	5.9	65	×
比較例4(P)/(p)	107.2	129.2	110.0	8.1	7.6	45	×
比較例5(Q)/(q)	115.3	140.3	115.8	7.5	7.1	41	×
比較例6(R)/(r)	105.6	136.2	112.0	7.1	6.6	65	×
比較例7(S)/(s)	18.3	5.2	18.0	8.4	7.9	57	×
比較例8(T)/(t)	28.0	25.3	30.2	6.9	6.4	48	×
比較例9(U)/(u)	16.2	8.3	18.2	6.9	6.4	78	×

【0050】

画像の鮮明性（彩度）

画像サンプルのベタ画像の測色をXrite濃度計にて行ない、色度図上にプロットし、色度図上の原点からの距離を言う。より詳しくは色度図上のa値、b値について

【0051】

【数1】

$$\sqrt{a^2 + b^2}$$

をいう。

【0052】

吐出安定性

吐出安定性については、印刷物を印刷した後、プリンタヘッドにキャップした状態でプリンタを70℃の環境下で3週間放置した。放置後のプリンタの吐出状態が初期の吐出状態に回復するか否かを下記のクリーニング動作回数によって評

価した。

○：1回の動作により回復した。

△：2回～3回の動作により回復した。

×：3回以上の動作によっても回復がみられなかった。

【0053】

【発明の効果】

以上、詳細かつ具体的な説明から明らかなように、本発明の顔料分散液及びインクの製造方法は、PHの変動が小さく、吐出安定性も良く更にインク保存性においても優れ、画像の鮮明性（彩度）は従来のものより優れるという極めて優れた効果を奏する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 PH変動が小さく、吐出安定性や液安定性も優れ、更に色調の鮮明性にも優れた顔料分散液及びそれを用いた顔料系インクジェット用インクの製造方法に関連した技術を提供することであり、また、PH変動が小さく、吐出安定性に優れた顔料分散液、顔料系インクジェット用インク、インクジェット記録用インクセット、インクカートリッジ、インクジェットプリント装置、画像形成方法、画像形成物を提供すること。

【解決手段】 少なくとも顔料と分散剤、水を含む混合物を分散するインクジェット用顔料分散液の製造方法であって、少なくとも顔料と分散剤、水の他に、更にPH緩衝剤を混合した混合物を分散処理することを特徴とするインクジェット用顔料分散液の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2003-153739

出願人履歴情報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日

2002年 5月17日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名

株式会社リコー